

⑫ 公開特許公報(A)

平4-93340

⑬ Int. Cl.⁵C 08 L 23/02
//C 08 L 23/02
23:26)

識別記号

LDP

庁内整理番号

7107-4J

⑭ 公開 平成4年(1992)3月26日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 オレフィン重合体組成物

⑯ 特 願 平2-210465

⑰ 出 願 平2(1990)8月10日

⑱ 発 明 者 平 沢 栄 作 千葉県市原市加茂543-4

⑲ 発 明 者 安 達 幸 男 千葉県市原市桜台2-24-3

⑳ 出 願 人 三井・デュボンポリケ ミカル株式会社
東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

㉑ 代 理 人 弁理士 山 口 和

明 細 書

1. 発明の名称

オレフィン重合体組成物

2. 特許請求の範囲

(1) オレフィン重合体もしくはオレフィンと不飽和エステルとの共重合体76～90重量%と、カリウムイオン濃度が1.5 ミリモル/g樹脂以上であるエチレン系カリウムアイオノマー10～24重量%からなるオレフィン重合体組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は新規なオレフィン重合体組成物に関する。さらに詳しくは、非帯電性、剛性の改良されたオレフィン重合体組成物に関する。

〔従来の技術〕

高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン重合体(オレフィン同志の共重合体を含む)やエチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸エチル共重合体などのオレフィンと不飽和エステルの共重合体

は、押出成形、射出成形、中空成形、真空成形など種々の成形手段により成形され利用されている。これらの重合体は、多くの用途において非帯電性あるいは防曇性が要求されており、そのために種々の帯電防止剤を配合することが行われているが、その効果を長期間保持することが難しい。多量の帯電防止剤を配合すれば効果の持続性を高めることはできるが、成形品表面で粉みきや白化などの好ましくない現象を伴ない商品価値を損なうために、一般に採用できる方法とは言えなかった。

一方、これらのオレフィン重合体やオレフィンと不飽和エステルの共重合体において、さらに剛性の改良が求められる場合があるが、実質的に本来の性状を損なうことなく剛性を改良することについては多くの困難を伴っている。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明者らは上記のような技術課題を認識した上で、帯電防止性や剛性の改良等、オレフィン重合体や共重合体の改質につき検討を行った。その

結果、オレフィン重合体や共重合体の優れた性質を保持しつつ、帯電性及び剛性を改善する方法を見出すに至った。

従って本発明の目的とするところは、各種成形品用途において、使用可能な帯電防止性、剛性の改良されたオレフィン重合体もしくは共重合体の組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、オレフィン重合体もしくはオレフィンと不飽和エステルとの共重合体76～90重量%と、カリウムイオン濃度が1.5 ミリモル/g樹脂以上であるエチレン系カリウムアイオノマー10～24重量%からなるオレフィン重合体組成物が提供される。

本発明において、オレフィン重合体とは、オレフィンの単独重合体および2種以上のオレフィン同志の共重合体を総称するものであって、これらは高結晶性、低結晶性あるいは非晶性のものであってもよい。オレフィンとしては例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、

1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、4-メチル-1-ペンテン、ブタジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネンなどを例示することができる。オレフィン重合体としてより具体的には高、中、あるいは低密度のポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、低結晶性もしくは非晶性のエチレン・ α -オレフィン共重合体もしくはエチレン・ α -オレフィン・ジエン共重合体、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテンなどを例示することができる。

本発明のオレフィンと不飽和エステルとの共重合体における不飽和エステル成分としては、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルの如きビニルエステル類、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸など不飽和酸のエステル、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチルなどを例示

することができる。ここに共重合体中における不飽和エステル成分の割合は例えば1～60重量、好ましくは5～50重量%のものを使用することができる。より具体的な共重合体の例としては、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸メチル共重合体、エチレン・メタクリル酸メチル共重合体、エチレン・アクリル酸エチル共重合体、エチレン・アクリル酸n-ブチル共重合体、エチレン・アクリル酸イソブチル共重合体などを例示することができる。

オレフィン重合体もしくはオレフィンと不飽和エステルとの共重合体のメルトフローレイト（以下MFRと呼ぶ）は成形目的によって異なるが、例えばエチレン主体の重合体もしくは共重合体においては、190℃、2160g荷重におけるMFRが0.05～1000g/10分、とくに0.1～100g/10分のものが好ましい。

オレフィン重合体もしくはオレフィンと不飽和エステルとの共重合体は単独で使用してもよく、あるいは2種以上混合して用いてもよい。またエチ

レン系カリウムアイオノマーとの熔融混合が可能である程度に、部分的に架橋されたものであってもよい。

本発明においては、このようなオレフィン重合体もしくはオレフィンと不飽和エステルとの共重合体に、カリウムイオン濃度が1.5 ミリモル/g樹脂以上、好ましくは1.7 ミリモル/g樹脂以上であるエチレン系アイオノマーが配合される。カリウムイオン濃度が1.5 ミリモル/g樹脂未満のエチレン系アイオノマーを配合しても帯電防止性の顕著な改善が認められない。

このようなカリウムイオン濃度のエチレン系アイオノマーは、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体もしくはエチレン・不飽和カルボン酸・不飽和カルボン酸エステル共重合体の不飽和カルボン酸部位をイオン化する方法、エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体をケン化するなどの方法により製造することができる。

エチレン系アイオノマーの各共重合成分の組成は、エチレン単位が40～84重量%、とくに

70～82重量%、不飽和カルボン酸及びそのカリウム塩単位が16～35重量%、とくに18～30重量%、不飽和カルボン酸エステル単位が0～40重量%、とくに0～30重量%の範囲にあるものが好ましい。ここに不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、マレイン酸モノエチルなどを例示することができる。また不飽和カルボン酸エステルとしては例えば先に例示したものを代表例としてあげることができる。

オレフィン重合体もしくはオレフィンと不飽和エステルの共重合体とエチレン系カリウムアイオノマーの配合比率は、前者76～90重量%、好ましくは76～85重量%に対し、後者10～24重量%、好ましくは15～24重量%である。アイオノマー成分が上記範囲より少なくなると耐電防止効果及び剛性の改善効果が少ない。またアイオノマー成分が上記範囲より多くなると、オレフィン重合体もしくはオレフィンと不飽和エステルの共重合体の本来有する性質が損なわれる

実施例1

エチレン・メタクリル酸共重合体（メタクリル酸含有量7.5モル%）中のメタクリル酸の71%がカリウムイオンで中和されているエチレン系カリウムアイオノマー（カリウムイオン濃度1.65ミリモル/g樹脂、MFR0.1g/10分）15重量部と、低密度ポリエチレン（密度0.924g/cm³、MFR1.5g/10分）85重量部とから厚さ100μmのインフレーションフィルムを成形した。成形3日後のフィルムを東京電子試験、高抵抗Model TB-3で表面固有抵抗を測定したところ10¹¹Ωであった。また該フィルムを綿布で強くこすっても0.5cm角のティッシュペーパーは吸い付かず、非帯電であった。

実施例2

実施例1において、エチレン系カリウムアイオノマーの使用量を23重量部、低密度ポリエチレンの使用量を77重量部に変えた以外は実施例1と同様にしてエチレン系カリウムアイオノマーと低密度ポリエチレンとの組成物からインフレーション

と共に、吸水性の増大に伴う発泡現象や、相溶性不良に基づく影響が現われ不透明、低引き裂き強度等の欠点を生じ易い。

本発明のオレフィン重合体組成物には、使用目的に応じ各種添加剤を配合することができる。このような添加剤としては、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、核剤、顔料、染料、防霉剤、保温剤、滑剤、無機充填剤、発泡剤、架橋剤などを例示することができる。

本発明のオレフィン重合体組成物は、押出機等の熔融混練装置を用い、熔融混合することによって調製できる。該組成物からの成形は、熔融混合後直ちに行ってもよく、また熔融混合後、一旦ペレット化した後、別の熔融成形機で成形することもできる。前記エチレン系カリウムアイオノマーは、保存中に吸湿する傾向があり、成形品における発泡を防止するためには、ベント付押出機による成形あるいは一旦オレフィン系重合体組成物のペレットを作成した後、成形方法などを採用するのがよい。

インフレーションフィルムを成形し、実施例1と同じ方法でテストした。得られたインフレーションフィルムは実施例1と同じく非帯電性を示した。

比較例1

実施例1で用いた低密度ポリエチレンのみからインフレーションフィルムを作成し、同様のテストを行ったところ表面固有抵抗は10¹¹Ωであり、綿布との摩擦で容易に帯電した。

比較例2

実施例2において、エチレン系カリウムアイオノマーの使用量を30重量部、低密度ポリエチレンの使用量を70重量部に変えた以外は実施例1と同様にしてインフレーションフィルムを成形したが、インフレーションフィルムに発泡が認められた。

実施例3

実施例1で使用したエチレン系カリウムアイオノマー20重量部と、エチレン・酢酸ビニル共重合体（酢酸ビニル含有量12重量%、MFR9g/10分）80重量部から、厚み2mmのプレスシ

ートを作成した。成形3日後の表面固有抵抗は
 $1.0 \times 10^{12} \Omega$ であり、摩擦帯電性はなかった。また曲
 げ剛性率(JIS K7105)は75MPaであった。

比較例3

比較のため、実施例3で用いたエチレン・酢酸
 ビニル共重合体のみのプレスシートを実施例3と
 同様にして作成した。実施例3と同様のテストを
 行ったところ、表面固有抵抗は $1.0 \times 10^{12} \Omega$ であり、
 摩擦帯電性を示した。またその曲げ剛性率は67
 MPaであった。

【発明の効果】

本発明によれば、非帯電性、剛性の優れたオレ
 フィン重合体組成物が得られる。このような性質
 を利用して、本発明の重合体組成物は、フィル
 ム、パイプ、チューブ、中空容器、射出成形品な
 ど各種形状の成形品に使用することができる。

特許出願人 三井・デュボンポリケミカル

株式会社

代理人 弁理士 山口 和

